

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу СОНИНОЙ Алины Александровны «КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТИОФЕН- И ФУРАН-ФЕНИЛЕНОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Алины Александровны Сониной связана с одной из актуальных проблем физической химии – выявлением взаимосвязи «структура – свойство» в ряду тиофен- и фуран-фениленов – линейных π -сопряженных систем, применяющихся в органической электронике. Для эффективной работы многих органических электронных устройств часто требуется сочетание хороших излучающих характеристик органических материалов с высокой подвижностью носителей заряда (НЗ) в их рабочих слоях. Причем для систематического исследования и глубокого понимания взаимосвязи «структура – свойство» монокристаллы таких органических соединений, с одной стороны, являются более подходящими, поскольку в них достигаются максимальные подвижности НЗ, с другой – наиболее сложными, поскольку в кристаллах может проявляться анизотропия свойств, а также осуществляться различная упаковка молекул в зависимости от условий роста и внешних воздействий. Управление кристаллической структурой является важной задачей при создании материалов и устройств органической электроники с требуемыми электрическими и оптическими характеристиками, что определяет **актуальность** выполненных Сониной А.А. исследований.

Достоверность полученных данных подтверждаются согласованностью экспериментальных данных, полученных с помощью разных физическо-химических методов. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых высокорейтинговых зарубежных журналах (Organic Electronics, Materials Chemistry Frontiers, CrystEngComm, Acta Crystallographica Section B) и докладывались на отечественных и международных конференциях. Информация о структуре кристаллов внесена в Кембриджскую базу структурных данных.

Структура диссертации. Диссертация состоит из следующих разделов: «Введение», Глава 1 «Литературный обзор», Глава 2 «Экспериментальная часть», Глава 3 «Кристаллическая структура и стабильность исследуемых соединений», Глава 4 «Оптоэлектронные свойства исследуемых соединений», Заключение, Основных результатов и выводов и Списка литературы (175 ссылок). **Автореферат полностью отражает содержание диссертации.**

В работе **впервые получены новые данные** о способах кристаллизации, растворимости, кристаллической структуре, термической стабильности и оптоэлектронных свойствах ряда новых производных тиафен- и фуран-фениленов, вносящие существенный вклад в основы создания органических материалов для оптоэлектроники и различных органических оптоэлектронных устройств на их основе (транзисторы, органические светодиоды, активные среды лазеров, сенсоры и др.).

Так, автором показано, что фуран-фенилены с разной длиной цепи сопряжения обладают одним типом кристаллической упаковки. Введение метильных заместителей в 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол способствует наклону длинных осей молекул относительно базальной грани кристаллов, что приводит к увеличению термической стабильности, понижению растворимости и подвижности заряда. Уменьшение подвижности заряда автор связывает с существенными различиями в упаковке, в т.ч. с увеличением межмолекулярных расстояний. Кроме того, наклон молекул относительно базальной грани кристаллов приводит к более эффективной фотолюминесценции, что связано с изменением типа агрегации (с Детальное сравнение структур кристаллов FP5 и CF₃-FP5 позволило сделать вывод об увеличении разнообразия нековалентных взаимодействий и полиморфных модификаций с разным типом агрегации, а также оптических свойств при фторметилировании фуран-фениленов. Автором показано, что в таких монокристаллах может реализовываться H-, J- и смешанный H/J-тип агрегации.

Показано, что монокристаллы бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена (BFMPТ) в зависимости от полиморфной модификации имеют разный цвет излучения – зеленый или оранжевый. При этом возможен необратимый фазовый переход из оранжевого в зеленый путем термического воздействия, или перетирания. Такой вывод трудно было бы сделать, основываясь только на фотолюминесцентных данных, поскольку изменение цвета люминесценции при перетирании можно было бы связать и с уменьшением эффекта реабсорбции в кристаллах при их измельчении. Однако данные рентгеновской дифракции и ДСК, приведенные автором, однозначно указывают на наличие фазовых переходов. Кроме того, как было показано автором, это соединение проявляет агрегационно-индуцированную люминесценцию.

Между тем, к работе имеются **замечания**:

– В работе часто говорится о корреляциях. Это математически строгое понятие и для установления корреляционной зависимости следует оперировать каким-либо численным параметром, например, коэффициентом линейной корреляции.

– Непонятно с какой целью автором делаются попытки найти корреляцию между длиной цепи фуранфениленов с эффективностью их излучения. Квантовый выход флуоресценции – характеристика комплексная, показывающая отношение радиационной константы скорости к сумме констант всех дезактивационных процессов (излучательных

и безызлучательных). Зависимость каждой из этих констант скоростей от длины цепи различная, поэтому общая зависимость квантового выхода от структуры соединения часто довольно сложная и имеет смысл искать такие зависимости на хромофорах с одинаковым повторяющимся звеном хромофора. Автором же рассматривается ряд с разным повторяющимся звеном. Так, структуры FP5 (и ее метилированные аналоги) и FP7 построены на основе повторяющегося фенилфуранильного фрагмента. Структура FP4 построена таким образом, что в центре хромофора находится бифуранильный фрагмент, а в FP6 – бифенильный. К тому же в кристаллах, как показано автором, дополнительно накладываются эффекты кристаллической упаковки.

– Автором говорится, что монокристаллы изученных соединений обладают анизотропией оптических и электрических характеристик, в том числе и анизотропии транспорта носителей заряда. Однако измерения подвижности НЗ выполняются только вдоль одной оси кристалла.

– В главе 2 указано, что значения подвижности носителей заряда в транзисторных структурах определялись как в линейном режиме, так и в режиме насыщения. При этом в главе 4 приводятся только значения подвижности НЗ, определенные в режиме насыщения (судя по рисункам 58 и 59) в одной точке ВАХ. Величина подвижности НЗ обычно зависит от приложенного поля.

– Делается вывод об отсутствии строгой корреляции между подвижностью НЗ и длиной цепи сопряжения. Также говорится о влиянии метильных заместителей на степень перекрывания молекулярных орбиталей, уменьшение которой приводит к понижению подвижности НЗ. Может быть, стоило искать связь подвижности НЗ с межмолекулярными расстояниями, типом упаковки или межмолекулярным пустым объемом в кристалле (Void Surfaces в Crystal Explorer)?

– В главе 2 ряду методик посвящено детальное описание, в то время как другие прописаны очень поверхностно. Например, подраздел 2.7 «Измерение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции монокристаллов» описан подробно на двух страницах со всеми промежуточными формулами для расчета, в то время как подраздел 2.6 «Измерение квантового выхода фотолюминесценции в растворе» приведен на 6 строках без конечной формулы расчета квантового выхода, подраздел 2.5 «Поляризационная микроскопия» состоит из одного предложения на 3 строки. В связи с таким поверхностным описанием некоторых методов возникает много вопросов. Так, непонятно, выполнялась ли коррекция спектров люминесценции растворов на чувствительность детектирующей системы спектрофлуориметра «Cary Eclipse». По умолчанию этот прибор записывает нескорректированные спектры и соответственно их в таком виде нельзя использовать для определения квантовых выходов люминесценции.

Учитывалась ли разница показателей преломления в случае, когда спектр эталона и исследуемого вещества регистрировались в разных растворителях?

– Непонятно, откуда были получены значения энергий ВЗМО и НСМО, приведенные в таблице 3. В главе 2 «Экспериментальная часть» про метод определения энергий ВЗМО и НСМО не сказано. Также не указана методика измерения времен жизни флуоресценции (данные из таблицы 13).

– В подразделе 4.5 говорится: «Подвижность заряда 4Me-FP5 составляет $0,04 \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$, что в 2,5 раза меньше, чем для FP5 (табл.16). Это, по всей видимости, связано с уменьшением расстояния между молекулами». Здесь, наверное, ошибка, т.к. межмолекулярное расстояние в 4Me-FP5 больше, чем в FP5?

Указанные замечания не изменяют общей положительной оценки представленной работы.

Общая оценка диссертации. Диссертационная работа Сониной А.А. вносит новые научные знания в описание кристаллических и оптоэлектронных свойств ряда новых производных тиофен- и фуран-фениленов. Материал исследований изложен четко и ясно. По критериям актуальности, научной новизны и практической значимости полученных результатов работа полностью отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Таким образом, рассматриваемая работа полностью отвечает требованиям ВАК к кандидатским диссертациям, а диссертант Сониная Алина Александровна заслуживает ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,
заместитель заведующего лабораторией
фотоники и органической электроники,
доцент кафедры оптики и спектроскопии
физического факультета ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
17.01.2020

Гадиров

Гадиров Руслан
Магомедтахирович

634050, г. Томск
просп. Ленина, 36;
тел. +7 (3822) 533 227

Подпись Гадилова Р.М. заверяю
Секретарь ученого совета ТГУ



Сазонтова Н.А.